

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/23190 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B41M 7/00**,
1/34, 1/12, 1/30, 1/28, 1/26, C09D 11/00, C08K 3/08,
5/00, C08G 77/06, H05K 1/09, H01L 21/48, H01B 1/22,
1/20, 1/24, C03B 8/02

KREUTZER, Rainer [DE/DE]; Saarweller Str. 113a,
66740 Saarlouis (DE). **MENNIG, Martin** [DE/DE]; Mit-
telstr. 5, 66287 Quierschied (DE). **SCHMIDT, Helmut**
[DE/DE]; Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güding-
en (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/09523**

(74) **Anwalt: BARZ, Peter**; Kaiserplatz 2, 80803 München
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. September 2000 (28.09.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
199 46 712.9 29. September 1999 (29.09.1999) **DE**

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM.
GMBH** [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43, 66123 Saar-
brücken (DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **KALLEDER, Axel**
[DE/DE]; Böckweilerstr. 8, 66440 Saarbrücken (DE).

(54) **Title: METHOD AND COMPOSITIONS FOR PRINTING SUBSTRATES**

(54) **Bezeichnung: VERFAHREN UND ZUSAMMENSETZUNGEN ZUM BEDRUCKEN VON SUBSTRATEN**

(57) **Abstract:** The invention relates to a method and a composition for printing substrates. Said composition can be used as a printing paste. According to the inventive method, a printing paste comprising a) a precondensate that is obtained by means of the sol-gel method, forms a matrix and is based upon polyorganosiloxanes and b) one or more colorific, luminescent, conductive and/or catalytically effective extenders are applied to the substrate in an imagewise manner and are condensed by means of heat treatment in a temperature that is lower than the glass transition temperature of the matrix being formed. The method and the printing pastes are useful for producing printed circuit boards or decorative patterns for instance.

(57) **Zusammenfassung:** Es werden ein Verfahren und eine als Druckpaste verwendbare Zusammensetzung zum Bedrucken von Substraten beschrieben. In dem Verfahren wird eine Druckpaste, umfassend a) ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltenes matrixbildendes Vorkondensat auf Basis von Polyorganosiloxanen und b) einen oder mehrere färbende, lumineszierende, leitfähige und/oder katalytisch wirksame Füllstoffe, bildmässig auf das Substrat aufgebracht und durch eine Wärmebehandlung verdichtet, wobei die Verdichtung bei einer Temperatur durchgeführt wird, die niedriger liegt als die Glasübergangstemperatur der sich bildenden Matrix. Das Verfahren und die Druckpasten eignen sich z.B. zur Herstellung von Leiterbahnen oder von dekorativen Mustern.

WO 01/23190 A1

VERFAHREN UND ZUSAMMENSETZUNGEN ZUM BEDRUCKEN VON SUBSTRATEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bedruckten Substraten, bei dem man eine spezielle Druckpaste bildmäßig auf ein Substrat aufbringt und durch Wärmebehandlung verdichtet, sowie zur Durchführung dieses Verfahrens geeignete Zusammensetzungen.

Leitfähige Druckpasten, insbesondere leitfähige Siebdruckpasten, zum Bedrucken von Substraten mit leitfähigen Komponenten wie z.B. Leiterbahnen werden nach dem Stand der Technik mit in der Regel niedrig-schmelzenden Glasteilchen, z.B. Glasfritten, unter Beimengung von leitfähigen Metallpulvern hergestellt. Hinzu kommen weitere Komponenten meistens organischer Natur, die das Einstellen einer geeigneten Rheologie, z.B. eines ausgeprägten thixotropen Verhaltens, ermöglichen. Diese Komponenten sind üblicherweise organische Oligomere, z.B. Fischöle, Cellulosen und Cellulosederivate, Polyalkohole oder ähnliche Substanzen. Nach dem Auftragen über ein Druckverfahren, z.B. Siebdruck oder Tampondruck, werden die bedruckten Flächen eingebrannt, wobei das Glas schmilzt und eine Matrix für die perkolierenden Metallteilchen darstellt. Nachteile dieser Methode sind die relativ hohe Einbrenntemperatur von mindestens 600 bis 700°C sowie das Auftreten einer niedrig-viskosen Phase, die bewirkt, daß die Aspektverhältnisse sehr niedrig sind, d.h. die Linien verlaufen aufgrund des Aufschmelzverhaltens des Glases recht breit. Neben den Metallteilchen können solchen Glasteilchen auch andere Partikel beigemischt werden, z.B. Farbpigmente.

EP-A-535374 beschreibt den Einsatz von Silanen als Additive in Siebdruck-Emails. Die Funktion dieser Additive besteht jedoch lediglich in der Fixierung der Dekor-Drucke nach der Trocknung. In den dort beschriebenen Druckpasten werden Glasteilchen eingesetzt.

DE-A-195 20 964 beschreibt die Zusammensetzung eines Sol-Gel-Siebdruck-Materials, in dem Glasfritten und gegebenenfalls Xerogel-Partikel eingesetzt werden. Als Ausgangsmaterialien können Kieselsäureester verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Aufgabe bestand darin, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von bedruckten Substraten unter Verwendung einer Druckpaste bereitzustellen, die schon bei relativ niedrigen Temperaturen zu einer stabilen, fest haftenden bildmäßigen Schicht verdichtet werden kann, welche auch in strukturierter Form z.B. in Form von Leiterbahnen vorliegen kann, und womit Linienbilder mit sehr hoher Auflösung erzeugt werden können. Dabei soll der Einsatz von Schwermetallkomponenten für die Matrix vermieden werden, die bislang zur Erniedrigung der Schmelztemperatur der Matrix erforderlich waren.

Erfindungsgemäß wird die vorstehend genannte Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von bedruckten Substraten gelöst, bei dem man eine Druckpaste, umfassend a) ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltenes matrixbildendes Kondensat auf Basis von Polyorganosiloxanen und b) ein oder mehrere färbende, lumineszierende, leitfähige und/oder katalytisch wirksame Füllstoffe, bildmäßig auf das Substrat aufbringt und durch eine Wärmebehandlung verdichtet, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdichtung bei einer Temperatur durchgeführt wird, die niedriger liegt als die Glasübergangstemperatur der sich bildenden Matrix.

Bei Verwendung von Metallpulvern als Füllstoffen lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren überraschenderweise sehr gut verdichtete Leiterbahnen herstellen, die Voraussetzung für hohe Leitfähigkeit und hohen Perkulationsgrad sind, obwohl dem System nicht wie beim herkömmlichen Einsatz von Glasteilchen bzw. Glasfritten Flußmittel zugegeben werden. Der technische Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß im Gegensatz zum Stand der Technik ein Aufschmelzen vermieden wird und somit die gedruckten Strukturen nicht auseinanderfließen. Damit wird die Geometrie der gedruckten Linien bzw. Bildmuster in sehr engen Dimensionen gehalten; bei Linienbildern werden z.B. sehr feine Linien mit hoher Kantenschärfe und einem deutlich über dem Stand der Technik liegenden Aspektverhältnis erreicht. Werden anstelle der bevorzugt eingesetzten metallischen Leiter andere Füllstoffe verwendet, so lassen sich damit auch dekorative Muster und Linien oder Flächen durch Bedrucken herstellen. In ähnlicher Weise können geprägte oder extrudierte Strukturen gefertigt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können als Substrate beliebige wärmebeständige Materialien eingesetzt werden, beispielsweise Metalle, Legierungen, Kunststoffe, Keramik, Glaskeramik oder Glas. Bevorzugte Substrate sind Keramik, Glaskeramik und Glas. Das Substrat kann auch vorbeschichtet sein. Insbesondere bei Anwendungen, in denen leitfähige Füllstoffe eingesetzt werden, z. B. für die Herstellung von Leiterbahnen, werden bevorzugt leitfähig beschichtete Substrate, insbesondere leitfähig beschichtetes Glas, eingesetzt. Die leitfähig beschichteten Substrate bzw. Glassubstrate sind in der Technik bekannt und im Handel erhältlich. Bei der Beschichtung kann es sich z. B. um Zinnoxid oder Indium-Zinn-Oxid (ITO) handeln. In dem erfindungsgemäßen Verfahren dient das Substrat als Druckträger, auf den das Bildmuster aufgetragen wird.

Als Druckverfahren eignen sich im allgemeinen alle Verfahren, in denen Druckpasten eingesetzt werden. Bevorzugt sind der Siebdruck, Offset-Druck und Tampondruck.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zum Bedrucken von Substraten mit leitfähigen Komponenten, wie sie beispielsweise zur Herstellung von Leiterbahnen verwendet werden. Hierfür werden leitfähige Druckpasten eingesetzt, die leitfähige Füllstoffe als Komponente beinhalten. Entsprechende Füllstoffe werden nachstehend näher erläutert werden.

Die Druckpaste wird bildmäßig auf das Substrat aufgebracht. Hierbei bedeutet der Ausdruck „bildmäßig“, daß die Druckpaste nicht als vollflächige Schicht aufgetragen wird, sondern in einem beliebigen Muster. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich wegen der damit erzielbaren hohen Auflösung insbesondere zur Erzeugung von sehr feinen Mustern.

Nachdem die Druckpaste auf das Substrat aufgebracht worden ist, wird sie gegebenenfalls getrocknet, z. B. bei Temperaturen von 80 bis 200°C.

Die Druckpaste wird, vorzugsweise im Anschluß an die Trocknung, durch eine Wärmebehandlung verdichtet. Dabei werden die gedruckten Strukturen nicht aufgeschmolzen, sondern die Wärmebehandlung findet bei einer Temperatur

statt, die niedriger liegt als die Glasübergangstemperatur der sich bildenden Matrix. Die Wärmebehandlung findet bevorzugt bei einer Temperatur statt, die mindestens 200°C, bevorzugter mindestens 400°C, niedriger liegt als die Glasübergangstemperatur der sich bildenden Matrix. In Abhängigkeit von der sich bildenden Matrix (z.B. SiO₂) kann die Einbrenntemperatur sogar 600 bis 700°C unter der Glasübergangstemperatur liegen.

Bevorzugt erfolgt die Wärmebehandlung bei Temperaturen in einem Bereich von 400°C bis 800°C, bevorzugter 450°C bis 600°C.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Druckpaste umfaßt ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltenes matrixbildendes Kondensat auf Basis von Polyorganosiloxanen. Das Sol-Gel-Verfahren ist ein in der Technik bekanntes Verfahren. Erfindungsgemäß wird durch partielle Hydrolyse und Polykondensation der hydrolysierbaren Verbindungen, insbesondere hydrolysierbaren Silanen, ein Kondensat erhalten, das noch nicht vollständig kondensiert ist (Vorkondensat). Der Kondensationsgrad liegt z. B. bei 20 bis 80%, vorzugsweise 40 bis 60%. Das so erhaltene flüssige Sol wird zur Herstellung der Druckpaste eingesetzt. Die weitere Kondensation findet bei der späteren Trocknung bzw. Verdichtung statt.

Das matrixbildende Kondensat auf Basis von Polyorganosiloxanen ist beispielsweise erhältlich durch partielle Hydrolyse und Polykondensation von

(A) mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel (I)



in der die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten, R gleich oder verschieden ist und ein nicht hydrolysierbarer Rest ist und n 1, 2 oder 3 ist, oder einem davon abgeleiteten Oligomer,

- (B) gegebenenfalls mindestens einem hydrolysierbaren Silan der allgemeinen Formel (II)



in der X wie oben definiert ist, und

- (C) gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von glas- bzw. keramikbildenden Elementen,

Bei den Organosilanen der Formel (I) und den hydrolysierbaren Silanen der Formel (II) sind die hydrolysierbaren Gruppen X beispielsweise Wasserstoff oder Halogen (F, Cl, Br oder I), Alkoxy (vorzugsweise C₁₋₆-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C₆₋₁₀-Aryloxy, wie z.B. Phenoxy), Acyloxy (vorzugsweise C₁₋₆-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy), Alkylcarbonyl (vorzugsweise C₂₋₇-Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl), Amino, Monoalkylamino oder Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

R ist ein nicht hydrolysierbarer organischer Rest, der gegebenenfalls eine funktionelle Gruppe tragen kann. Beispiele für R sind Alkyl (vorzugsweise C₁₋₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl und t-Butyl, Pentyl, Hexyl oder Cyclohexyl), Alkenyl (vorzugsweise C₂₋₆-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (vorzugsweise C₂₋₆-Alkinyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (vorzugsweise C₆₋₁₀-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl).

Spezielle Beispiele funktionelle Gruppen des Restes R sind die Epoxy-, Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, Amid-, Carboxy-, Mercapto, Thioether-, Vinyl-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Cyano-, Halogen-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Sulfonsäure- und Phosphorsäuregruppe. Diese funktionellen Gruppen sind über Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Die genannten

Brückengruppen leiten sich z.B. von den oben genannten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylresten ab. Die Reste R enthalten vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatome. Die genannten Reste R und X können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, wie z.B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

In der allgemeinen Formel (I) hat n den Wert 1, 2 oder 3, vorzugsweise hat n den Wert 1 oder 2.

10 Besonders bevorzugte hydrolysierbare Silane der Formel (II) sind Tetraalkoxysilane wie Tetraethoxysilan (TEOS). Besonders bevorzugte Organosilane der Formel (I) sind Epoxysilane wie 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS) und Monoalkyltrialkoxysilane wie Methyltriethoxysilan (MTEOS).

15 Das Kondensat kann vollständig aus einem oder mehreren Organosilanen der Formel (I) hergestellt werden. Sofern diese Organosilane eine funktionelle Gruppe enthalten, ist dies auch eine bevorzugte Ausführungsform. Zur Herstellung des Kondensats werden erfindungsgemäß mindestens 40 Mol.-%, bevorzugt mindestens 60 Mol.-%, des Organosilans der allgemeinen Formel (I) verwendet. Sofern das eingesetzte Organosilan keine funktionellen Gruppen enthält, werden bevorzugt auch hydrolysierbare Silane der Formel (II) eingesetzt. Zur Herstellung des Kondensats können bis zu 60 Mol.-%, bevorzugt nicht mehr als 40 Mol.-%, hydrolysierbare Silane der allgemeinen Formel (II) verwendet werden.

25

Gegebenenfalls können zur Herstellung des Kondensats zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen von glas- bzw. keramikbildenden Elementen eingesetzt werden. Diese sind vorzugsweise im Reaktionsmedium löslich oder dispergierbar. Verwendbar sind z.B. Verbindungen (Halogenide, Alkoxide, Carboxylate, Chelate, etc.) von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Bor, Aluminium, Titan, Zirkon, Zinn, Zink oder Vanadium.

30

Die Hydrolyse und Polykondensation wird entweder in Abwesenheit eines Lösungsmittels oder vorzugsweise in einem wäßrigen oder wäßrig/organischen

35

Reaktionsmedium, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators wie HCl, HNO₃ oder NH₃ durchgeführt. Bei Einsatz eines flüssigen Reaktionsmediums sind die Ausgangskomponenten in dem Reaktionsmedium löslich. Als organische Lösungsmittel eignen sich insbesondere mit Wasser mischbare Lösungsmittel, z.B. ein- oder mehrwertige aliphatische Alkohole, Ether, Ester, Ketone, Amide, Sulfoxide und Sulfone.

Gegebenenfalls wird die Hydrolyse und Polykondensation in Gegenwart eines Komplexbildners durchgeführt, z.B. Nitraten, β -Dicarbonylverbindungen (z.B. Acetylacetonaten oder Acetessigsäureester), Carbonsäuren (z.B. Methacrylsäure) oder Carboxylaten (z.B. Acetat, Citrat oder Glykolat), Betainen, Diolen, Diaminen (z.B. DIAMO) oder Kronenether.

In der Druckpaste sind neben dem oben genannten Sol (Vorkondensat) ein oder mehrere färbende, lumineszierende, leitfähige und/oder katalytisch wirksame Füllstoffe enthalten. Es handelt sich dabei bevorzugt um Teilchen in Form eines Pulvers mit Abmessungen im μm -Bereich (z. B. bis zu 30 μm) oder im Sub- μm -Bereich. Es kann sich z. B. um kugelförmige, lamellare oder unregelmäßig geformte Körper handeln. Bei den färbenden Füllstoffen handelt es sich insbesondere um Farbstoffe und Farbpigmente. Die lumineszierenden Füllstoffe umfassen z. B. photo- und elektrolumineszierende Substanzen. Bei den leitfähigen Füllstoffen handelt es sich insbesondere um elektrisch leitende und/oder photoleitfähige Materialien. Katalytisch wirksame Füllstoffe sind z.B. Aluminium-, Chrom- und Titanoxide. In der Druckpaste sind im Fall der leitfähigen Füllstoffe bevorzugt 50 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 75 Gew.-%, dieser Füllstoffe enthalten. Sofern leitfähige Füllstoffe eingesetzt werden, enthält die auf dem Träger aufgedruckte, verdichtete Druckpaste mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 95 Gew.-% Füllstoffe. Sofern nur färbende Füllstoffe verwendet werden, können deutlich geringere Mengenanteile, z. B. weniger als 10 Gew.-%, je nach Farbkraft und gewünschter Farbwirkung in der aufzutragenden Druckpaste enthalten sein.

Beispiele für Materialien die als leitfähige Füllstoffe eingesetzt werden können sind Metalle und Metalloxide, aber auch andere Elemente oder Element-

verbindungen, z. B. Aluminium, Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Chrom, Molybdän, Wolfram, Zinnoxid, Indium-Zinn-Oxid, Bleizirkonattitanat und Graphit.

Als färbende Füllstoffe können anorganische oder organische Substanzen verwendet werden, die auch bei den Verdichtungstemperaturen stabil bleiben. Als temperaturbeständige Farbstoffe eignen sich z.B. Azofarbstoffe wie Methylorange, Alizarinorange oder Kongorot; Dispersionsfarbstoffe wie Disperse Red; Triphenylmethanfarbstoffe wie Malachitgrün, Eosin, Fluoreszein, Aurin und Phenolphthalein; Küpenfarbstoffe wie Indigo, Thioindigo und Anthrachinon-Farbstoffe; Perylenfarbstoffe sowie Fluoreszenzfarbstoffe wie Fluorescent Brightener 28. Verwendbare Pigmente sind z.B. auf Glimmer basierende Pigmente (Iridin), Phthalocyanine mit z.B. Cu, Co, Ni, Zn oder Cr als Zentralatom; Rußpigmente und TiO_2 .

Die Druckpaste kann gegebenenfalls auch nanoskalige Partikel enthalten, beispielsweise Metallkolloide von Ag, Au, Cu, Pd und Pt, oder Metallverbindungen, z. B. (gegebenenfalls hydratisierte) Oxide wie ZnO , CdO , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , In_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CuO , Cu_2O , Mn_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , PdO , MoO_3 oder WO_3 ; Chalkogenide wie beispielsweise Sulfide (z.B. CdS , ZnS , PbS und Ag_2S), Selenide (z.B. GaSe , CdSe und ZnSe) und Telluride (z.B. ZnTe oder CdTe), Halogenide wie AgCl , AgBr , AgI , CuCl , CuBr , CdI_2 und PbI_2 ; Carbide wie CdC_2 oder SiC ; Arsenide wie AlAs , GaAs und GeAs ; Antimonide wie InSb ; Nitride wie BN , AlN , Si_3N_4 und Ti_3N_4 ; Phosphide wie GaP , InP , Zn_3P_2 und Cd_3P_2 ; Phosphate, Silikate, Zirkonate, Aluminate, Stannate und die entsprechenden Mischoxide (z.B. solchen mit Perowskitstruktur wie BaTiO_3 und PbTiO_3).

Die nanoskaligen Füllstoffteilchen besitzen im allgemeinen eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 2 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm. Diese Materialien können entweder in Form eines Pulvers oder vorzugsweise in Form eines (insbesondere sauer stabilisierten) Sols eingesetzt werden.

Die Menge des färbenden, lumineszierenden und/oder katalytisch wirksamen Füllstoffs richtet sich nach den gewünschten funktionellen Eigenschaften der

Beschichtung, z.B. der gewünschten Farbintensität.

In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die als Druckpaste verwendet werden kann, sind ferner ein oder mehrere hochsiedende organische Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 150°C, bevorzugt mindestens 180°C, besonders bevorzugt mindestens 200°C, in einer Menge von im allgemeinen bis zu 50 Gew.-%, z. B. 1 bis 30 Gew.-% oder 1 bis 10 Gew.-%, enthalten.

- 10 Bevorzugte Beispiele für geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel sind Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexamere von Monoglycolen, wie z.B. die Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexameren von Ethylen-, Propylen- oder Butylenglycol, und deren Mono- oder Diether, wobei eine oder beide Hydroxylgruppen durch z.B. eine Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxygruppe ersetzt sein können;
- 15 Terpene, z.B. Terpeneol; und Polyole, z.B. 2-Methyl-2,4-pentandiol. Spezielle hochsiedende Lösungsmittel sind Polyethylenglycole und deren Ether, wie Diethylenglycol, Triethylenglycol und Tetraethylenglycol, Diethylenglycoldiethylether, Tetraethylenglycoldimethylether oder Diethylenglycolmonobutylether. Hiervon sind Diethylenglycol, Tetraethylenglycol und Diethylenglycolmonobutylether besonders bevorzugt. Selbstverständlich können auch Mischungen aus
- 20 zwei oder mehreren dieser Lösungsmittel eingesetzt werden.

- In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die als Druckpaste verwendet werden kann, sind ferner ein oder mehrere Rheologie-Steuerungsmittel in einer
- 25 Menge von bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-%, z. B. 0,5 bis 2 Gew.-%, enthalten. Das Rheologie-Steuerungsmittel dient zur Einstellung der Strukturviskosität bzw. der Thixotropie der Druckpasten. Dabei können die üblicherweise nach dem Stand der Technik verwendeten Rheologie-Steuerungsmittel eingesetzt werden. Beispiele für derartige Rheologie-
- 30 Steuerungsmittel sind Fischöle, Cellulosen, Cellulosederivate und Polyalkohole.

Die Zusammensetzung kann zusätzliche für Druckpasten gebräuchliche Additive enthalten. Allerdings enthält die Druckpaste bevorzugt im wesentlichen keine

herkömmlicherweise nach dem Stand der Technik eingesetzten Glaspartikel oder Glasfritten, die als Matrixbildner dienen. Die matrixbildende Funktion wird nämlich erfindungsgemäß überraschenderweise durch das eingesetzte (Vor)Kondensat zusätzlich zu seiner Funktion als Bindemittel übernommen.

5 Spezielle Glaspartikel, die nicht als Matrixbildner fungieren, sondern z. B. als Abstandhalter (Spacer) dienen und daher nicht aufgeschmolzen werden, können dagegen in der erfindungsgemäß verwendeten Zusammensetzung enthalten sein.

10 Die Komponenten werden nach den dem Fachmann bekannten Verfahren zusammengegeben undangepastet, z. B. durch Mischen oder Kneten mit einem Walzenstuhl oder einer Kugelmühle. Durch ebenfalls dem Fachmann bekannte Verfahren wird die für den Druck geeignete Viskosität, z. B. mit Hilfe des Rheologie-Steuerungsmittels, eingestellt.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Zusammensetzung eignen sich insbesondere zur Herstellung von Leiterbahnen, z. B. von sehr feinen Leiterbahnen mit Breiten von unter 100 μm und Höhen bis zu 30 μm auf Glas-, Glaskeramik- und Keramiksubstraten, die insbesondere für die

20 Displaytechnik und für photovoltaische Anwendungen brauchbar sind. Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Zusammensetzung eignen sich aber auch für dekorative Anwendungen, wobei hohe Auflösungen und damit eine Darstellung sehr feiner Linien möglich ist.

25

30

35

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

BEISPIEL 1: Herstellung einer leitfähigen Siebdruckpaste auf Basis von γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS)

5

473,25 g γ -GPTS werden mit 54,18 g Wasser gemischt und 24 h am Rückfluß erhitzt. Das bei der Hydrolyse bzw. Alkoholyse freigewordene Methanol (116,28 g) wird abrotiert. Das so hergestellte GPTS-Vorhydrolysat wird zur Herstellung einer Druckpaste eingesetzt. 38,0 g Silberpulver (davon 19,0 g lamellares Silberpulver >20 μm , 19,0 g Silberpulver von 1,5 bis 2,5 μm) werden mit 2,375 g des GPTS-Vorhydrolysats gemischt. Dazu gibt man 0,076 g Hydroxypropylcellulose (mittlere Molmasse 100.000 g/mol) gelöst in 5,82 g Tetraethylenglykol.

15 Die so erhaltene Mischung kann an einem Walzenstuhl oder mit Hilfe einer Kugelmühleangepastet werden. Die Applikation erfolgt unter Anwendung siebdrucküblicher Parameter (z.B. Rakelgeschwindigkeit bis max. 60 cm/s) und Materialien (z.B. Edelstahlsieb 325 mesh, Silikonrakel). Die Verdichtung erfolgt bei einer Temperatur von mehr als 450°C.

20

BEISPIEL 2: Herstellung einer Dekorsiebdruckpaste auf Basis von γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS)

25 Die Herstellung des GPTS-Vorhydrolysats erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Zu 2,37 g dieses Vorhydrolysats gibt man 4,0 g TiO_2 (Merck 808), 0,5 g Tetraethylenglykol sowie zur Thixotropierung 0,02 g Hydroxypropylcellulose (mittlere Molmasse 100.000 g/mol) gelöst in 0,94 g Terpeneol.

30

Das Anpassen und die Applikation erfolgen wie in Beispiel 1.

BEISPIEL 3: Herstellung einer Siebdruckpaste auf Basis eines organisch modifizierten, anorganischen Bindemittels

5 Ein Gemisch aus 62,3 g Methyltriethoxysilan (MTEOS) und 21,68 g Tetraethoxysilan (TEOS) wird vorgelegt. Dazu gibt man unter starkem Rühren 35,18 g Kieselöl (Levasil 300/30) und 0,63 ml konzentrierte Salzsäure. Das Gemisch wird 15 min im Eisbad hydrolysiert. Dem so hergestellten Gemisch werden 75,0 g Terpeneol zugesetzt. Nach 15 min Rühren wird das im Gemisch
10 enthaltene Ethanol (58,94 g) einrotiert.

Zu 2,5 g dieses Gemisches gibt man 1,3 g Iridin Silk Red WR2 und 0,1 ml Silikonöl M50. Zur Thixotropierung werden 0,2 g Ethylcellulose (mittlere Molmasse 20.000 g/mol) in 1,8 g Terpeneol gelöst, zugegeben.

15

Die Applikation erfolgt wie in Beispiel 1.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von bedruckten Substraten, bei dem man eine Druckpaste, umfassend a) ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltenes matrixbildendes Kondensat auf Basis von Polyorganosiloxanen und b) ein oder mehrere färbende, lumineszierende, leitfähige und/oder katalytisch wirksame Füllstoffe, bildmäßig auf das Substrat aufbringt und durch eine Wärmebehandlung verdichtet, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdichtung bei einer Temperatur durchgeführt wird, die niedriger liegt als die Glasübergangstemperatur der sich bildenden Matrix.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdichtung bei einer Temperatur durchgeführt wird, die mindestens 200°C niedriger liegt als die Glasübergangstemperatur der sich bildenden Matrix.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringung der Druckpaste auf das Substrat durch Siebdruck oder Tampondruck erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat ein gegebenenfalls leitfähig beschichtetes Glas-, Glaskeramik- oder Keramiksubstrat verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Leiterbahnen oder Abstandhalter, insbesondere für die Displaytechnik und für photovoltaische Anwendungen, oder dekorative Muster aufgedruckt werden.
6. Zusammensetzung enthaltend
 - a) ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltenes matrixbildendes Kondensat auf Basis von Polyorganosiloxanen, erhältlich durch partielle Hydrolyse und Polykondensation von

14

(A) mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel (I)



5 in der die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten, R gleich oder verschieden ist und ein nicht hydrolysierbarer Rest ist und n 1, 2 oder 3 ist, oder einem davon abgeleiteten Oligomer,

10 (B) gegebenenfalls mindestens einem hydrolysierbaren Silan der allgemeinen Formel (II)



15 in der X wie oben definiert ist, und (C) gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von glas- bzw. keramikbildenden Elementen,

20 b) ein oder mehrere färbende, lumineszierende, leitfähige und/oder katalytisch wirksame Füllstoffe,

c) ein oder mehrere hochsiedende organische Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 150°C, und

25 d) ein oder mehrere Rheologie-Steuerungsmittel.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Kondensats mindestens 40 Mol.-% des Organosilans der allgemeinen Formel (I) verwendet worden sind.

30 8. Zusammensetzung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Füllstoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, Farbpigmente, photo- oder elektrolumineszierenden Substanzen, elektrisch leitenden oder photoleitfähigen Materialien und katalytisch wirksamen Füllstoffe enthalten sind.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der leitfähige Füllstoff Teilchen von Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Wolfram, Molybdän, Zinnoxid, Indium-Zinn-Oxid, Bleizirkonattitanat oder Graphit umfaßt.
- 5
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen frei von Glasteilchen ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.
PCT/00/09523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7	B41M7/00	B41M1/34	B41M1/12	B41M1/30	B41M1/28
	B41M1/26	C09D11/00	C08K3/08	C08K5/00	C08G77/06
	H05K1/09	H01L21/48	H01B1/22	H01B1/20	H01B1/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B41M C09D C08K C08G H05K H01B H01L C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAPERCHEM, PIRA, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30 November 1998 (1998-11-30) & JP 10 204296 A (TEIKOKU CHEM IND CORP LTD), 4 August 1998 (1998-08-04) abstract	6-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 377 (C-1225), 15 July 1994 (1994-07-15) & JP 06 100818 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 12 April 1994 (1994-04-12) abstract	6-10
	--- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 2001

Date of mailing of the international search report

01/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bacon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/09523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03B8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 12, 31 October 1998 (1998-10-31) & JP 10 195280 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 28 July 1998 (1998-07-28) abstract	6-10
X	EP 0 263 428 A (PPG INDUSTRIES INC.) 13 April 1988 (1988-04-13) page 3, line 45 -page 4, line 44 page 6, line 29; examples 1-8 claims 1-5	6-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 2001

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bacon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr Application No
PCT/ 00/09523

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 351 (M-1003) '4294!, 30 July 1990 (1990-07-30) & JP 02 122982 A (DAINIPPON PRINTING COMPANY LIMITED), 10 May 1990 (1990-05-10) abstract -----	1-5
A	WO 99 00197 A (AVERY DENNISON CORPORATION) 7 January 1999 (1999-01-07) page 1, line 3 - line 5 claims 1-3,7-14; examples 1,2 -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09523

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10204296	A	04-08-1998	NONE	
JP 06100818	A	12-04-1994	JP 2624097 B	25-06-1997
JP 10195280	A	28-07-1998	NONE	
EP 263428	A	13-04-1988	US 4753827 A	28-06-1988
			US 4799963 A	24-01-1989
			US 4754012 A	28-06-1988
			US 4731264 A	15-03-1988
			US 4814017 A	21-03-1989
			AU 596702 B	10-05-1990
			AU 7932087 A	21-04-1988
			BR 8705242 A	24-05-1988
			CN 87107834 A	27-07-1988
			DE 3786864 A	09-09-1993
			DE 3786864 T	24-02-1994
			ES 2059338 T	16-11-1994
			JP 6055925 B	27-07-1994
			JP 63123838 A	27-05-1988
			KR 9204191 B	30-05-1992
			YU 182387 A	28-02-1989
			CN 1079972 A	29-12-1993
			DE 3751856 D	14-08-1996
			DE 3751856 T	13-02-1997
			EP 0486469 A	20-05-1992
			ES 2091955 T	16-11-1996
			US 5231156 A	27-07-1993
JP 02122982	A	10-05-1990	NONE	
WO 9900197	A	07-01-1999	US 5891520 A	06-04-1999
			AU 8173798 A	19-01-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 00/09523

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7	B41M7/00	B41M1/34	B41M1/12	B41M1/30	B41M1/28
	B41M1/26	C09D11/00	C08K3/08	C08K5/00	C08G77/06
	H05K1/09	H01L21/48	H01B1/22	H01B1/20	H01B1/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B41M C09D C08K C08G H05K H01B H01L C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAPERCHEM, PIRA, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 13, 30. November 1998 (1998-11-30) & JP 10 204296 A (TEIKOKU CHEM IND CORP LTD), 4. August 1998 (1998-08-04) Zusammenfassung	6-10
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 377 (C-1225), 15. Juli 1994 (1994-07-15) & JP 06 100818 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 12. April 1994 (1994-04-12) Zusammenfassung	6-10
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bacon, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/09523

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C03B8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 12, 31. Oktober 1998 (1998-10-31) & JP 10 195280 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD), 28. Juli 1998 (1998-07-28) Zusammenfassung ---	6-10
X	EP 0 263 428 A (PPG INDUSTRIES INC.) 13. April 1988 (1988-04-13) Seite 3, Zeile 45 -Seite 4, Zeile 44 Seite 6, Zeile 29; Beispiele 1-8 Ansprüche 1-5 --- -/--	6-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bacon, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 351 (M-1003) '4294!, 30. Juli 1990 (1990-07-30) & JP 02 122982 A (DAINIPPON PRINTING COMPANY LIMITED), 10. Mai 1990 (1990-05-10) Zusammenfassung ---	1-5
A	WO 99 00197 A (AVERY DENNISON CORPORATION) 7. Januar 1999 (1999-01-07) Seite 1, Zeile 3 - Zeile 5 Ansprüche 1-3,7-14; Beispiele 1,2 -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und Datum der Veröffentlichung zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09523

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10204296 A	04-08-1998	KEINE	
JP 06100818 A	12-04-1994	JP 2624097 B	25-06-1997
JP 10195280 A	28-07-1998	KEINE	
EP 263428 A	13-04-1988	US 4753827 A	28-06-1988
		US 4799963 A	24-01-1989
		US 4754012 A	28-06-1988
		US 4731264 A	15-03-1988
		US 4814017 A	21-03-1989
		AU 596702 B	10-05-1990
		AU 7932087 A	21-04-1988
		BR 8705242 A	24-05-1988
		CN 87107834 A	27-07-1988
		DE 3786864 A	09-09-1993
		DE 3786864 T	24-02-1994
		ES 2059338 T	16-11-1994
		JP 6055925 B	27-07-1994
		JP 63123838 A	27-05-1988
		KR 9204191 B	30-05-1992
		YU 182387 A	28-02-1989
		CN 1079972 A	29-12-1993
		DE 3751856 D	14-08-1996
		DE 3751856 T	13-02-1997
		EP 0486469 A	20-05-1992
		ES 2091955 T	16-11-1996
		US 5231156 A	27-07-1993
JP 02122982 A	10-05-1990	KEINE	
WO 9900197 A	07-01-1999	US 5891520 A	06-04-1999
		AU 8173798 A	19-01-1999